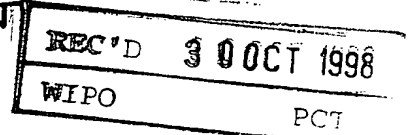


PCT/JP 98/03336

14.10.98

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application: 1-9-9-8年 6月 8日

出 願 番 号

Application Number: 平成10年特許願第176634号

出 願 人

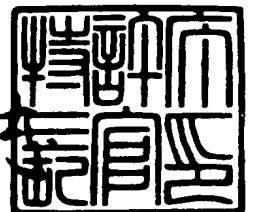
Applicant (s): 日亜化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平10-3075878

【書類名】 特許願
【整理番号】 161400
【提出日】 平成10年 6月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01S 3/18

【発明の名称】 窒化物半導体素子
【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 中村 修二

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 向井 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074354

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100091465

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 久夫

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平 1 0 - 1 7 6 6 3 4

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9607770

【包括委任状番号】 9714020

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と活性層の間に、少なくとも一方には n 型不純物がドーピングされた第 1 と第 2 の窒化物半導体層を含む複数の層が積層された超格子構造よりなる n 電極形成層を備えたことを特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項 2】 前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層とは、互いに異なるバンドギャップエネルギーと互いに異なる n 型不純物濃度とを有する請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 3】 前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうちのバンドギャップエネルギーの大きい方の層に n 型不純物が多くドーピングされている請求項 2 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 4】 前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうちのバンドギャップエネルギーの小さい方の層に n 型不純物が多くドーピングされている請求項 2 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 5】 前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層とは互いに異なるバンドギャップエネルギーを有し、かつ一方の層には n 型不純物がドーピングされ、他方の層には n 型不純物がドーピングされていない請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 6】 前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうちのバンドギャップエネルギーの大きい方の層に n 型不純物がドーピングされている請求項 5 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 7】 前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうちのバンドギャップエネルギーの小さい方の層に n 型不純物がドーピングされている請求項 5 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 8】 前記 n 電極形成層は、n 型不純物濃度が互いに異なる他は互いに同一の組成を有する第 1 と第 2 の窒化物半導体層を含む層が積層されてなる請求項 1 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 9】 前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうちの一方には n 型不純物がドーピングされていない請求項 8 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 10】 前記第 1 と第 2 の窒化物半導体層のうち n 型不純物を多く含む層の n 型不純物濃度が $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上に設定されている請求項 1 ～ 9 のうちのいずれか 1 つに記載の窒化物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は発光ダイオード素子、レーザダイオード素子等の発光素子、太陽電池、光センサ等の受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$) よりなる素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化物半導体は高輝度純緑色発光 LED、青色 LED として、既にフルカラー LED ディスプレイ、交通信号灯、イメージスキャナー光源等の各種光源で実用化されている。これらの LED 素子は基本的に、サファイア基板上に GaN よりなるバッファ層と、Si ドープ GaN よりなる n 側コンタクト層と、単一量子井戸構造の InGaN、あるいは InGaN を有する多重量子井戸構造の活性層と、Mg ドープ AlGaN よりなる p 側クラッド層と、Mg ドープ GaN よりなる p 側コンタクト層とが順に積層された構造を有しており、20 mA において、発光波長 450 nm の青色 LED で 5 mW、外部量子効率 9.1%、520 nm の緑色 LED で 3 mW、外部量子効率 6.3% と非常に優れた特性を示す。

【0003】

また、本出願人はこの材料を用いてパルス電流下、室温での 410 nm の発振を世界で初めて発表した (例えば、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L74、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) Lz17 等)。このレーザ素子は、InGaN を用いた多重量子井戸構造 (MQW: Mu

l t i - Q u a n t u m - W e l l) の活性層を有するダブルヘテロ構造を有し、パルス幅 $2 \mu s$ 、パルス周期 $2 ms$ の条件で、閾値電流 $610 mA$ 、閾値電流密度 $8.7 KA/cm^2$ 、 $410 nm$ の発振を示す。また、本出願人は室温での連続発振にも初めて成功し、発表した。(例えば、日経エレクトロニクス1996年12月2日号技術速報、Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 8034-、Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4056-等)、このレーザ素子は $20^{\circ}C$ において、閾値電流密度 $3.6 KA/cm^2$ 、閾値電圧 $5.5 V$ 、 $1.5 mW$ 出力において、27時間の連続発振を示す

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このように窒化物半導体はLEDで既に実用化され、LDでは数十時間ながら連続発振にまで至っているが、LEDを例えば照明用光源、直射日光の当たる屋外ディスプレイ等に使用するためにはさらに出力の向上が求められている。またLDでは閾値を低下させて長寿命にし、光ピックアップ、DVD等の光源に実用化するためには、よりいっそうの改良が必要である。また前記LED素子は $20 mA$ において V_f が $3.6 V$ 近くある。 V_f をさらに下げることにより、素子の発熱量が少なくなつて、信頼性が向上する。またレーザ素子では閾値における電圧を低下させることは、素子の寿命を向上させる上で非常に重要である。本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、主としてLED、LD等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、 V_f 、閾値電圧を低下させて素子の信頼性を向上させることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

以上の目的を達成するために、本発明に係る窒化物半導体素子は、基板と活性層の間に、少なくとも一方にはn型不純物がドーブされた第1と第2の窒化物半導体層を含む複数の層が積層された超格子構造よりなるn電極形成層を備えたことを特徴とする。

ここで、本明細書において、超格子層又は超格子構造とは、互いに組成が異なる少なくとも2種類の窒化物半導体層が積層されてなる多層膜、及び互いに同一

組成を有しかつ n 型不純物が互いに異なる濃度でドーピングされた 2 種類の層が積層された多層膜の双方を含むものとする。また、超格子構造とは膜厚 100 オングストローム以下、さらに好ましくは 70 オングストローム以下、最も好ましくは 50 オングストローム以下の窒化物半導体層を多層膜構造に積層した構造を指すものとする。

【0006】

また、本発明の窒化物半導体素子において、n 電極形成層は、互いに異なるバンドギャップエネルギーと互いに異なる n 型不純物濃度とを有する第 1 と第 2 の窒化物半導体層で形成することができる。

この場合、前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうちのバンドギャップエネルギーの大きい方の層に n 型不純物を多くドーピングするようにしても良いし、バンドギャップエネルギーの小さい方の層に n 型不純物を多くドーピングするようにしてもよい。

【0007】

また、本発明の窒化物半導体素子においては、互いに異なるバンドギャップエネルギーを有し、かつ一方の層には n 型不純物がドーピングされ他方の層には n 型不純物がドーピングされていない第 1 と第 2 の窒化物半導体層を用いて n 電極形成層を形成することが好ましい。

【0008】

この場合、前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうちのバンドギャップエネルギーの大きい方の層に n 型不純物をドーピングするようにしてもよいし、バンドギャップエネルギーの小さい方の層に n 型不純物をドーピングするようにしてもよい。

【0009】

ここで、n 型不純物がドーピングされていない層とは、意図的に n 型不純物をドーピングしないで形成した層を指し、例えば、原料に含まれる不純物の混入、反応装置内のコンタミネーションによる不純物の混入、および意図的に不純物をドーピングした他の層からの意図しない拡散により不純物が混入した層も含まれる。

【0010】

また、本発明の窒化物半導体素子において、前記 n 電極形成層は、n 型不純物濃度が互いに異なる他は互いに同一の組成を有する第 1 と第 2 の窒化物半導体層を含む層を積層することにより形成することもできる。

この場合、前記第 1 の窒化物半導体層と前記第 2 の窒化物半導体層のうち的一方には n 型不純物がドーピングされていないことが好ましい。

【0011】

さらに、本発明の窒化物半導体素子において、n 電極形成層のキャリア濃度を高くするために、前記第 1 と第 2 の窒化物半導体層のうち n 型不純物を多く含む層の n 型不純物濃度は $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上に設定されていることが好ましい。これによって、n 電極とのより良好なオーミック接触が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明に係る実施の形態の窒化物半導体発光素子について説明する。

本実施の形態の窒化物半導体発光素子は、活性層と基板との間に形成される、n 電極が形成される n 電極形成層を、第 1 と第 2 の窒化物半導体層が交互に積層された超格子構造としたことを特徴とする。これによって、本実施の形態の窒化物半導体発光素子は、n 電極形成層を極めて欠陥の少ない結晶性の良い層とすることができ、しかもその抵抗値を低くできるので、発光素子の順方向電圧 V_f を低くできるという優れた特性を有する。また、本実施の形態では、基板 1 と n 電極形成層 4 との間にアンドープ窒化物半導体層 3 を形成することにより n 電極形成層の結晶性をさらに良好なものとし、n 電極形成層 4 の上にアンドープ窒化物半導体層 5 を形成しその層 5 の上に活性層 6 を形成することにより、活性層 6 の結晶性を良好なものにしている。尚、アンドープ窒化物半導体層 3、5 は本発明において必須の要件ではない。

【0013】

本実施の形態において、n 電極形成層は n 型不純物を含む超格子構造の n 型窒化物半導体としている。n 型不純物としては第 4 族元素が挙げられるが、好まし

くは Si 若しくは Ge、さらに好ましくは Si を用いる。このように超格子構造とすると、その超格子層を構成する第 1 と第 2 の窒化物半導体層の各膜厚が弾性臨界膜厚以下となるために、結晶欠陥の非常に少ない窒化物半導体を成長させることができる。さらに、この超格子構造の n 電極形成層により下の層（例えば、アンドープ窒化物半導体層 3）で発生している結晶欠陥をある程度止めることができるため、n 電極形成層の上に成長させる活性層の結晶性を良くすることができる。さらに、n 電極形成層には特筆すべき作用としては HEMT に類似した効果がある。

【0014】

この n 電極形成層は、互いにバンドギャップエネルギーの異なる第 1 の窒化物半導体層と第 2 の窒化物半導体層とを積層して構成することができ、この場合、第 1 の窒化物半導体層と第 2 の窒化物半導体層とは互いに不純物濃度が異なることが好ましい。第 1 の窒化物半導体層及び第 2 の窒化物半導体層の各膜厚は、好ましくは 100 オングストローム以下、さらに好ましくは 70 オングストローム以下、最も好ましくは 10～40 オングストロームの膜厚に調整する。100 オングストロームよりも厚いと、第 1 と第 2 の窒化物半導体層が弾性歪み限界に近い又はそれ以上の膜厚となり、膜中に微少なクラック、あるいは結晶欠陥が入りやすい傾向にある。また、本発明は第 1 と第 2 の窒化物半導体層の膜厚の下限值によって限定されるものではなく 1 原子層以上であればよいが、前記のように 10 オングストローム以上が最も好ましい。

【0015】

さらに第 1 と第 2 の窒化物半導体層のうちバンドギャップエネルギーの大きい方の窒化物半導体層（以下、実施の形態の説明においては、第 1 の窒化物半導体層のバンドギャップエネルギーの方が、第 2 の窒化物半導体層より大きいものとして説明する。）は、少なくとも Al を含む窒化物半導体、好ましくは $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x \leq 1$) 若しくは GaN を成長させて形成することが望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さい方の第 2 の窒化物半導体層は、第 1 の窒化物半導体層よりもバンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体であればどのようなものでも良いが、好ましくは $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y < 1, x > y$)

、 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ ($0 \leq Z < 1$) のような 2 元混晶、3 元混晶の窒化物半導体が成長させやすく、また結晶性の良いものが得られやすい。

またさらに好ましくは、バンドギャップエネルギーの大きな第 1 の窒化物半導体層は実質的に In 、 Ga を含まない $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ ($0 < X < 1$) とし、バンドギャップエネルギーの小さな第 2 の窒化物半導体層は実質的に Al を含まない $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ ($0 \leq Z < 1$) とする。その中でも結晶性に優れた超格子を得る目的で、第 1 の窒化物半導体層として Al 混晶比 (Y 値) 0.3 以下の $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ ($0 < X \leq 0.3$) を用い第 2 の窒化物半導体層として GaN を用いる組み合わせ、又は高不純物濃度の GaN と低不純物濃度若しくはアンドープの GaN の組み合わせが最も好ましい。

【0016】

n 電極形成層を、光閉じ込め層、及びキャリア閉じ込め層としてクラッド層として機能させる場合、 n 電極形成層として活性層の井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きい窒化物半導体を成長させる必要があり、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層として Al 混晶比の高い窒化物半導体が使用される。この Al 混晶比の高い窒化物半導体を、光閉じ込め層、及びキャリア閉じ込め層として機能させることができる比較的厚く成長させると、成長させた層にクラックが入りやすくなるため、結晶性の良好な層を形成することが非常に難しかった。しかしながら本発明のように超格子層にすると、超格子層を構成する単一層 (第 1 の窒化物半導体層) を Al 混晶比の多少高い層としても、弾性臨界膜厚以下の膜厚で成長させているのでクラックが入りにくい。そのため、本発明によれば全体として Al 混晶比の高い層を結晶性良く成長することができるので、光閉じ込め、キャリア閉じ込め効果が高い層とでき、レーザ素子では閾値電圧、LED 素子では V_f (順方向電圧) を低下させることができる。

【0017】

さらに、上述したように、この n 電極形成層のバンドギャップエネルギーの大きな第 1 の窒化物半導体層とバンドギャップエネルギーの小さな第 2 の窒化物半導体層との n 型不純物濃度が異なることが好ましいが、これはいわゆる変調ドープと呼ばれるもので、一方の層の n 型不純物濃度を小さく、好ましくは不純物を

ドーピングしない状態（アンドープ）として、もう一方を高濃度にドーピングすると、閾値電圧、 V_f 等を低下させることができるからである。すなわち、超格子層中の不純物濃度の低い層では移動度を大きくでき、また不純物濃度の高い層ではキャリア濃度を高くできることにより、超格子層全体として、キャリア濃度を高くかつ移動度を大きくできる。つまり、不純物濃度が低い移動度の高い層と、不純物濃度が高いキャリア濃度が大きい層とが同時に存在することにより、キャリア濃度が大きく、移動度も大きいn電極形成層をクラッド層として用いることにより、閾値電圧、 V_f を低下させることができるものと推察される。尚、本明細書において、アンドープ（undoped）の窒化物半導体層とは意図的に不純物をドーピングしない窒化物半導体層を指し、例えば、原料に含まれる不純物の混入、反応装置内のコンタミネーションによる不純物の混入、および意図的に不純物をドーピングした他の層からの意図しない拡散により不純物が混入した層も本発明ではアンドープと定義する（実質的なアンドープ）。

【0018】

また、バンドギャップエネルギーの大きな第1の窒化物半導体層に高濃度に不純物をドーピングした場合、この変調ドーピングにより高不純物濃度層（第1の窒化物半導体層）と、低不純物濃度層（第2の窒化物半導体層）との間に2次元電子ガスができ、この2次元電子ガスの影響により抵抗率が低下すると推察される。例えば、n型不純物がドーピングされたバンドギャップの大きい第1の窒化物半導体層と、バンドギャップが小さいアンドープの第2の窒化物半導体層とを積層した超格子層では、n型不純物を添加した層と、アンドープの層とのヘテロ接合界面で、障壁層（第1の窒化物半導体層）側が空乏化し、バンドギャップの小さい層側の厚さ前後の界面に電子（2次元電子ガス）が蓄積する。この2次元電子ガスがバンドギャップの小さい側にできるので、電子が走行するときに不純物による散乱を受けないため、超格子の電子の移動度が高くなり、抵抗率が低下する。

なおp側の窒化物半導体層を超格子構造とし変調ドーピングしても同様に2次元正孔ガスによる効果が期待できるものと推察される。またp層の場合、AlGaNはGaNに比較して抵抗率が高い。そこでAlGaNの方にp型不純物を多くドーピングすることにより抵抗率を低下させることができると考えられ、より効果的に

順方向電圧又は閾値電圧電流を低下させることができると推察される。

【0019】

また、p側の窒化物半導体層を超格子構造とし、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層に高濃度に不純物をドーブした場合、以下のような作用があると推察される。例えばAlGaIn層とGaIn層にMgを同量でドーブした場合、AlGaIn層ではMgのアクセプタ準位の深さが大きく、活性化率が小さい。一方、GaIn層のアクセプタ準位の深さはAlGaIn層に比べて浅く、Mgの活性化率は高い。例えばMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーブしてもGaInでは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度であるのに対し、AlGaInでは $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度しか得られない。そこで、本発明ではAlGaIn/GaInとで超格子とし、高キャリア濃度が得られるGaIn層の方に多く不純物をドーブすることにより、高キャリア濃度の超格子が得られるものである。しかも超格子としているため、トンネル効果でキャリアは不純物濃度の少ないAlGaIn層を移動するため、実質的にキャリアはAlGaIn層の作用は受けず、AlGaIn層はバンドギャップエネルギーの高いクラッド層として作用する。従って、バンドギャップエネルギーの小さな方の窒化物半導体層に不純物を多くドーブしても、レーザ素子、LED素子の閾値を低下させる上で非常に効果的である。なおこの説明はp型層側に超格子を形成する例について説明したが、n層側に超格子を形成する場合においても、同様の作用効果がある。

【0020】

バンドギャップエネルギーが大きい第1の窒化物半導体層にn型不純物を多くドーブする場合、バンドギャップエネルギーの大きな第1の窒化物半導体層への好ましいドーブ量としては、 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲に調整する。 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ よりも少ないと、バンドギャップエネルギーの小さな第2の窒化物半導体層との差が少なくなると、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にあり、また $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ よりも多いと、素子自体のリーク電流が多くなりやすい傾向にある。一方、バンドギャップエネルギーの小さな第2の窒化物半導体層のn型不純物濃度はバンドギャップエネルギーの大きな第1の窒化物半導体層よ

りも少なければ良く、好ましくは $1/10$ 以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーの大きな第1の窒化物半導体側から拡散してくるn型不純物があり、その量は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以下が望ましい。n型不純物としては

Si、Ge、Se、S、O等の周期律表第IVB族、VIB族元素を選択し、好ましくはSi、Ge、Sをn型不純物とする。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きい第1の窒化物半導体層にn型不純物を少なくドーピングして、バンドギャップエネルギーが小さい第2の窒化物半導体層にn型不純物を多くドーピングする場合も同様である。以上、超格子層に不純物を好ましく変調ドーピングする場合について述べたが、バンドギャップエネルギーが大きい第1の窒化物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さい第2の窒化物半導体層との不純物濃度を等しくすることもできる。

また、第1と第2の窒化物半導体層のうち、n型不純物を多く含む層のn型不純物濃度は $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上に設定されていることが好ましく、これによって、n電極形成層4のキャリア濃度を高くでき、n電極とより良好なオーミック接触をさせることができる。

【0021】

本実施の形態において、アンドープ窒化物半導体層3は、n型不純物を含むn電極形成層4をさらに結晶性よく成長させるためにアンドープとしている。この窒化物半導体層4はアンドープであることが最も好ましいが、n電極形成層4を超格子構造とすることにより結晶性の良好な層としているので、n型不純物がn電極形成層よりも少なくなるようにドーピングした層を用いてもよい。尚、n型不純物としては第4族元素が挙げられるが、好ましくはSi若しくはGe、さらに好ましくはSiを用いる。

【0022】

また、本実施の形態の発光素子では、n電極形成層4上にアンドープ窒化物半導体層5を形成し、該層5の上に活性層6を形成している。このアンドープ窒化物半導体層5は、その上に成長させる活性層6のバッファ層として作用して、活性層を成長させやすくする。すなわち、超格子層の上に直接不純物を多く含む窒

化物半導体層を成長させると、成長させる層の結晶性が悪くなる傾向があるので、層5を結晶性良く成長させるためにはn型不純物濃度を少なくすることが好ましく、最も好ましくはアンドープとするのである。

さらに抵抗率の比較的高いアンドープ窒化物半導体層5を活性層6とn電極形成層4との間に介在させることにより、素子のリーク電流を防止し、逆方向の耐圧を高くすることができる。このアンドープ窒化物半導体層5の上述の機能を効果的に発揮させるためには、この層5はアンドープであることが最も好ましいが、n型不純濃度がn電極形成層4よりも少ない層であれば、上述の機能は発揮し得る。

また、アンドープ窒化物半導体層5の組成は特に問うものではないが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、好ましくは、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 0.5$) を成長させることにより、その窒化物半導体層5の上に成長させる層に対してより有効なバッファ層として作用して、さらに層5から上の層を容易にかつ結晶性よく成長させることができる。

【0023】

さらにまた、本実施の形態の窒化物半導体発光素子において、アンドープ窒化物半導体層5は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の厚さに形成することが好ましく、より好ましくは500オングストローム以下、さらに好ましくは200オングストローム以下になるように形成する。また、層5の下限は特に限定しないが10オングストローム以上に調整することが望ましい。アンドープ窒化物半導体層は、抵抗率が通常 $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高いため、この層を $0.1 \mu\text{m}$ よりも厚い膜厚で成長させると、逆に順方向電圧 V_f が低下しにくくなる。

【0024】

また本実施の形態の窒化物半導体発光素子では、基板とアンドープ窒化物半導体層3との間に、アンドープ窒化物半導体層3よりも低温で成長されるバッファ層を有していても良い。バッファ層は例えば AlN 、 GaN 、 AlGaN 等を $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ において、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の膜厚で成長させることができ、基板と窒化物半導体との格子不整合を緩和、あるいはアンドープ窒化物半導体層を結晶性よく成長させるための下地層として作用する。

【0025】

【実施例】

【実施例 1】

図 1 は本発明の一実施例に係る LED 素子の構造を示す模式的な断面図であり、以下この図を元に、本発明の素子の製造方法について述べる。

【0026】

サファイア（C 面）よりなる基板 1 を反応容器内にセットし、容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を 1050℃まで上昇させ、基板のクリーニングを行う。基板 1 にはサファイア C 面の他、R 面、A 面を主面とするサファイア、その他、スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）のような絶縁性の基板の他、SiC（6H、4H、3C を含む）、Si、ZnO、GaAs、GaN 等の半導体基板を用いることができる。

【0027】

（バッファ層 2）

続いて、温度を 510℃まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアと TMG（トリメチルガリウム）とを用い、基板 1 上に GaN よりなるバッファ層 2 を約 200 オングストロームの膜厚で成長させる。

【0028】

（アンドープ窒化物半導体（GaN）層 3）

バッファ層 2 成長後、TMG のみ止めて、温度を 1050℃まで上昇させる。1050℃になったら、同じく原料ガスに TMG、アンモニアガスを用い、アンドープ GaN 層 3 を 5 μm の膜厚で成長させる。アンドープ GaN 層 3 はバッファ層よりも高温、例えば 900℃～1100℃で成長させる。このアンドープ GaN 層 3 の膜厚は特に問うものではなく、バッファ層よりも厚膜で成長させ、通常 0.1 μm 以上の膜厚で成長させる。この層はアンドープ層としたため真性半導体に近く、抵抗率は 0.2 $\Omega \cdot cm$ よりも大きい、Si、Ge 等の n 型不純物を n 電極形成層よりも少なくドーピングして抵抗率を低下させた層としても良い。

【0029】

（n 電極形成層 4）

続いて1050℃で、TMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaN層を20オングストローム成長させ、続いて同濃度にてシランガスを追加しSiを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたGaN層を20オングストロームの膜厚で成長させ、そしてSiを止めてアンドープGaN層を20オングストロームの膜厚で成長させる。このようにして、20オングストロームのアンドープGaN層からなる第1の窒化物半導体層と、SiドープGaNからなる20オングストロームの第2の窒化物半導体層とからなるペアを成長させる。そしてペアを250層積層して1μm厚として、超格子構造よりなるn電極形成層4を成長させる。

【0030】

(活性層6)

次に、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、TMG、TM I (トリメチルインジウム)、アンモニアを用いアンドープ $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 層を30オングストロームの膜厚で成長させて単一量子井戸構造を有する活性層6を成長させる。なおこの層は InGa N よりなる井戸層を有する多重量子井戸構造としても良い。

【0031】

(p側クラッド層7)

次に、温度を1050℃に上げ、TMG、TMA、アンモニア、 $\text{Cp}2\text{Mg}$ (シクロペンタジエニルマグネシウム) を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなるp側クラッド層7を0.1μmの膜厚で成長させる。この層はキャリア閉じ込め層として作用し、Alを含む窒化物半導体、好ましくは $\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-Y}\text{N}$ ($0 < Y < 1$) を成長させることが望ましく、結晶性の良い層を成長させるためにはY値が0.3以下の $\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-Y}\text{N}$ 層を0.5μm以下の膜厚で成長させることが望ましい。

また、p側クラッド層7が超格子層であってもよく、p側層に超格子層があると、レーザ素子を作製した場合は閾値を低くでき、発光ダイオードでは発光開始電圧を低くできるので好ましい。p側層において超格子層とする層は特に限定されない。

【0032】

(p側コンタクト層8)

続いて1050℃で、TMG、アンモニア、 $\text{Cp}2\text{Mg}$ を用い、 Mg を $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Ga_xAl_yGa_{1-x-y}N ($0 \leq X$, $0 \leq Y$, $X+Y \leq 1$)で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGa_xAl_yGa_{1-x-y}Nとすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすく、またp電極材料と好ましいオーミック接触が得られやすい。

【0033】

反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

【0034】

アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層8の表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE(反応性イオンエッチング)装置でp側コンタクト層側からエッチングを行い、図1に示すようにn電極形成層4の表面を露出させる。

【0035】

エッチング後、最上層にあるp側コンタクト層のほぼ全面に膜厚200オングストロームのNiとAuを含む透光性のp電極9と、そのp電極9の上にボンディング用のAuよりなるpパッド電極10を0.5μmの膜厚で形成する。一方エッチングにより露出させたn電極形成層4の表面にはWとAlを含むn電極11を形成する。最後にp電極9の表面を保護するためにSiO₂よりなる絶縁膜12を図1に示すように形成した後、ウェーハをスクライブにより分離して350μm角のLED素子とする。

【0036】

このLED素子は順方向電圧20mAにおいて、520nmの純緑色発光を示し、サファイア基板上にGa_xAl_yGa_{1-x-y}Nよりなるバッファ層と、SiドープGa_xAl_yGa_{1-x-y}Nよりなるn側コンタクト層と、単一量子井戸構造のInGa_xAl_yGa_{1-x-y}Nよりなる活性層と、MgドープAlGa_xAl_yGa_{1-x-y}Nよりなるp側クラッド層と、MgドープGa_xAl_yGa_{1-x-y}Nよりなるp側コ

ンタクト層とが順に積層された従来の緑色発光LEDに比較して、20mAにおけるVfを0.2～0.4V低下させ、出力を40%～50%向上させることができた。また、静電耐圧も従来のLED素子に比較して5倍以上であった。

【0037】

〔実施例2〕

実施例1の発光素子において、n電極形成層4と活性層6との間に、アンドープ窒化物半導体(GaN)層5を500オングストロームの膜厚で形成した以外は、実施例1と同様に作成した。

すなわち、実施例2ではn電極形成層4を形成した後、シランガスのみを止め、1050℃で同様にしてアンドープGaN層を500オングストロームの膜厚で成長させ、次いで活性層6を成長させる。

以上のように形成した発光素子は、超格子層であるn電極形成層4の上に直接活性層を成長させたものに比較して、アンドープGaN層がバッファ層として作用するので、活性層の結晶性を良くすることができ、実施例1に比較して出力を20%向上させることができた。

【0038】

〔実施例3〕

実施例1においてn電極形成層4を成長させる際に、アンドープGaN層よりなる第1の窒化物半導体層を40オングストロームと、Siを $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層からなる第2の窒化物半導体層を60オングストロームとを300層ずつ交互に積層して、総膜厚3 μm の超格子構造とする他は実施例1と同様にしてLED素子を得たところ、実施例1とほぼ同等の特性を有するLED素子を得られた。

【0039】

〔実施例4〕

図2は本発明の他の実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式的な断面図であり、レーザの共振面に平行な方向で素子を切断した際の図を示している。以下、この図を元に実施例4について説明する。

【0040】

実施例1と同様にして、サファイア（C面）よりなる基板20の上に、200オングストロームのGa_{0.9}Nよりなるバッファ層21、5μmのアンドープGa_{0.9}N層22、20オングストロームのアンドープGa_{0.9}Nからなる第1の窒化物半導体層と、20オングストロームのSiドープのAl_{0.1}Ga_{0.9}Nよりなる第2の窒化物半導体層とが積層されてなり総膜厚3μmの超格子構造のn電極形成層23を成長させる。

【0041】

なお、サファイア基板の他、基板にはサファイアのような窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に第1のGa_{0.9}N層を成長させ、その第1のGa_{0.9}N層の上に、SiO₂等、窒化物半導体が表面に成長しにくい保護膜を部分的に形成し、さらにその保護膜を介して、前記第1のGa_{0.9}N層の上に第2のGa_{0.9}Nを成長させ、SiO₂の上に第2のGa_{0.9}N層を横方向に成長させて、横方向で第2のGa_{0.9}N層が繋がって第2のGa_{0.9}N層を基板とした窒化物半導体基板を用いることが窒化物半導体の結晶性を良くする上で非常に好ましい。この窒化物半導体基板を基板とする場合にはバッファ層を特に成長させる必要はない。

【0042】

（アンドープ窒化物半導体層24）

次に温度を800℃にしてTMI、TMG、アンモニアを用いアンドープIn_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなるアンドープ窒化物半導体層を500オングストロームの膜厚で成長させる。

【0043】

（n側クラッド層25）

次に、1050℃にして、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.2}Ga_{0.8}N層、20オングストロームと、アンドープ（undoped）Ga_{0.9}N層、20オングストロームとを交互に200層積層してなる総膜厚0.8μmの超格子構造とする。n側クラッド層254はキャリア閉じ込め層、及び光閉じ込め層として作用し、Alを含む窒化物半導体、好ましくはAlGa_{0.9}Nを含む超格子層とすることが望ましく、超格子層全体の膜厚を100オングストローム以上、2

μm 以下、さらに好ましくは500オングストローム以上、 $2\mu\text{m}$ 以下で成長させることが望ましい。さらにまた、このn側クラッド層の中央部の不純物濃度を大きくして、両端部の不純物濃度を小さくすることもできる。

【0044】

(n側光ガイド層26)

続いて、Siを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaNよりなるn側光ガイド層26を $0.1\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。このn側光ガイド層26は、活性層の光ガイド層として作用し、GaN、InGaNを成長させることが望ましく、通常100オングストローム $\sim 5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは200オングストローム $\sim 1\mu\text{m}$ の膜厚で成長させることが望ましい。このn側光ガイド層5は通常はSi、Ge等のn型不純物をドープしてn型の導電型とするが、特にアンドープにすることもできる。

【0045】

(活性層27)

次に、 800°C で、25オングストロームの厚さのアンドープ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる井戸層と、50オングストロームの厚さのアンドープ $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ よりなる障壁層とを交互に積層してなる総膜厚200オングストロームの多重量子井戸構造(MQW)の活性層27を成長させる。すなわち、この活性層27は、障壁層3層と井戸層2層とを、障壁層+井戸層+障壁層+井戸層+障壁層となるように積層して構成した。

【0046】

(p側キャップ層28)

次に、 1050°C でバンドギャップエネルギーがp側光ガイド層8よりも大きく、かつ活性層6よりも大きい、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ よりなるp側キャップ層28を300オングストロームの膜厚で成長させる。このp側キャップ層28はp型不純物をドープした層としたが、膜厚が薄いため、n型不純物をドープしてキャリアが補償されたi型、若しくはアンドープとしても良く、最も好ましくはp型不純物をドープした層とする。p側キャップ層28の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは500オングストロー

μ以下、最も好ましくは300オングストローム以下に調整する。0.1 μmより厚い膜厚で成長させると、p型キャップ層28中にクラックが入りやすくなり、結晶性の良い窒化物半導体層が成長しにくいからである。Alの組成比が大きいAlGaIn程薄く形成するとLD素子は発振しやすくなる。例えば、Y値が0.2以上の $Al_yGa_{1-y}In$ であれば500オングストローム以下に調整することが望ましい。p側キャップ層76の膜厚の下限は特に限定しないが、10オングストローム以上の膜厚で形成することが望ましい。

【0047】

(p側光ガイド層29)

次に、バンドギャップエネルギーがp側キャップ層28より小さい、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたp型GaNよりなるp側光ガイド層29を0.1 μmの膜厚で成長させる。この層は、活性層の光ガイド層として作用し、n側光ガイド層26と同じくGaN、InGaNで成長させることが望ましい。また、この層はp側クラッド層30を成長させる際のバッファ層としても作用し、100オングストローム～5 μm、さらに好ましくは200オングストローム～1 μmの膜厚で成長させることにより、好ましい光ガイド層として作用する。このp側光ガイド層は通常はMg等のp型不純物をドープしてp型の導電型とするが、特に不純物をドープしなくても良い。

【0048】

(p側クラッド層30)

次に、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型 $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ 層、20オングストロームと、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたp型GaN層、20オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚0.8 μmの超格子層よりなるp側クラッド層30を成長させる。この層はn側クラッド層25と同じくキャリア閉じ込め層として作用し、超格子構造とすることによりp型層側の抵抗率を低下させるための層として作用する。このp側クラッド層30の膜厚も特に限定しないが、100オングストローム以上、2 μm以下、さらに好ましくは500オングストローム以上、1 μm以下で成長させることが望ましい。このp側クラッド層の中央部の不純物濃度を大きくして、両端部の不純物濃度を小さくすることも

できる。

【0049】

(p側コンタクト層31)

最後に、Mgを $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型GaNよりなるp側コンタクト層10を150オングストロームの膜厚で成長させる。p側コンタクト層は500オングストローム以下、さらに好ましくは400オングストローム以下、20オングストローム以上に膜厚を調整すると、p層抵抗が小さくなるため閾値における電圧を低下させる上で有利である。

【0050】

反応終了後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p層をさらに低抵抗化する。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、図2に示すように、RIE装置により最上層のp側コンタクト層31と、p側クラッド層30とをエッチングして、4 μm のストライプ幅を有するリッジ形状とする。

【0051】

リッジ形成後、図2に示すように、リッジストライプを中心として、そのリッジストライプの両側に露出したp側クラッド層30をエッチングして、n電極11を形成する第2の窒化物半導体層23の表面を露出させる。

【0052】

次にリッジ表面の全面にNi/Auよりなるp電極32を形成する。次に、図2に示すようにp電極32を除くp側クラッド層30、p側コンタクト層31の表面にSiO₂よりなる絶縁膜35を形成し、この絶縁膜35を介してp電極32と電氣的に接続したpパッド電極33を形成する。一方先ほど露出させたn側コンタクト層4の表面にはWとAlよりなるn電極34を形成する。

【0053】

電極形成後、ウェーハのサファイア基板の裏面を研磨して50 μm 程度の厚さにした後、サファイアのM面でウェーハを劈開して、その劈開面を共振面としたバーを作製する。一方、ストライプ状の電極と平行な位置でバーをスクライブで分離してレーザ素子を作製する。そのレーザ素子形状が図2である。なおこのレ

ーザ素子を室温でレーザ発振させたところ、従来の37時間連続発振した窒化物半導体レーザ素子に比較して、閾値電流密度は 2.0 kA/cm^2 近くにまで低下し、閾値電圧も4V近くになり、寿命は500時間以上に向上した。

【0054】

【実施例5】

実施例1において、n電極形成層4成長時に、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドーピングしたGaN層を20オングストローム成長させてなる第1の窒化物半導体層と、アンドープの $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ 層を20オングストローム成長させてなる第2の窒化物半導体層とのペアを250回成長させ、総膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ (1000オングストローム)の超格子構造よりなるn電極形成層4を成長させる他は実施例1と同様にして行ったところ、実施例1とほぼ同様に良好な結果が得られた。

【0055】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の窒化物半導体素子では、基板と活性層の間に、複数の層が積層された超格子構造の上記n電極形成層を備えているので、LED、LD等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、Vf、閾値電圧を低下させかつ素子の信頼性を向上させることができる。また本明細書ではLED、レーザ素子について説明したが、本発明は受光素子、太陽電池の他、窒化物半導体の出力を用いたパワーデバイス等、窒化物半導体を用いたあらゆる素子に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係るLED素子の構造を示す模式断面図。

【図2】 本発明の他の実施例に係るLD素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1・・・基板、
- 2・・・バッファ層、
- 3、5、22、24・・・アンドープ窒化物半導体層、
- 4、23・・・n電極形成層、

6 . . . 活性層、

7 . . . p 側クラッド層、

8 . . . p 側コンタクト層、

9 . . . 透光性 p 電極、

10 . . . p パッド電極、

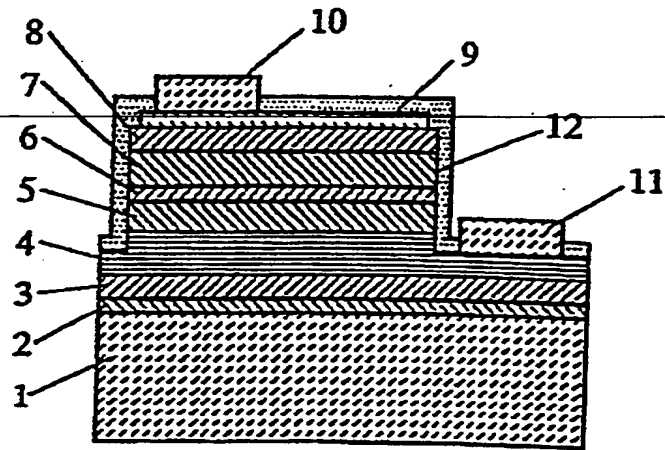
11 . . . n 電極、

12 . . . 絶縁膜。

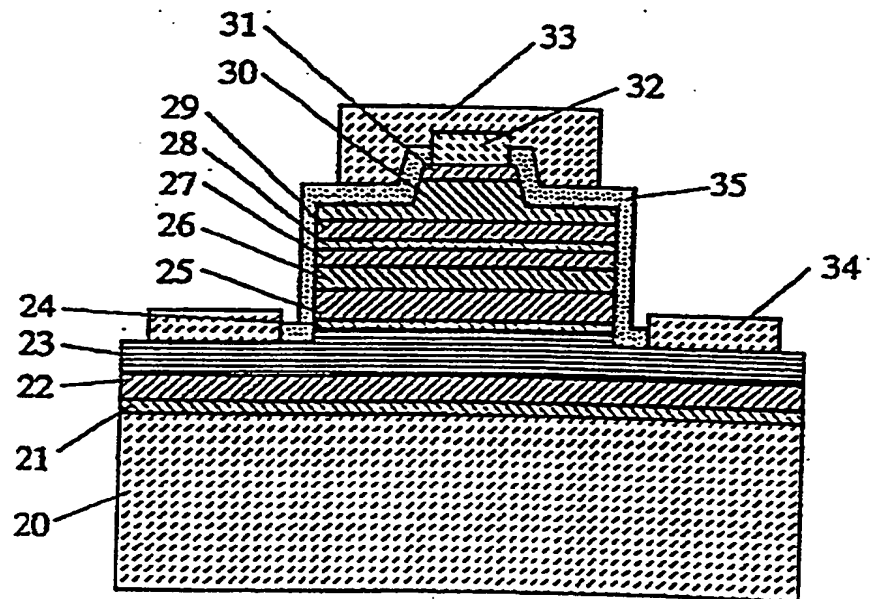
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 LED及びLD等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、 V_f 、閾値電圧を低下させて素子の信頼性を向上させる。

【解決手段】 基板と活性層の間に、少なくとも一方にはn型不純物がドーピングされた第1と第2の窒化物半導体層を含む複数の層が積層された超格子構造よりなるn電極形成層を備えた。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000226057
【住所又は居所】	徳島県阿南市上中町岡491番地100
【氏名又は名称】	日亜化学工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100074354
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢1丁目5番9号
【氏名又は名称】	豊栖 康弘
【選任した代理人】	
【識別番号】	100091465
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ ル 青山特許事務所
【氏名又は名称】	石井 久夫

特平10-176634

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000226057]

1. 変更年月日 1990年 8月18日

[変更理由] 新規登録

住 所 徳島県阿南市上中町岡491番地100

氏 名 日亜化学工業株式会社
